

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-238271

(43)Date of publication of application : 27.08.2003

(51)Int.Cl.

C04B 38/06

(21)Application number : 2002-204006

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 12.07.2002

(72)Inventor : OTSUKA AIKO  
ICHIKAWA SHUICHI  
HARADA SETSU

(30)Priority

Priority number : 2001373986 Priority date : 07.12.2001 Priority country : JP

## (54) METHOD OF PRODUCING POROUS CERAMIC MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of producing a porous ceramic material, by which the deformation during drying is suppressed and the porous ceramic material having excellent dimensional accuracy can be produced.

SOLUTION: In the method for producing the porous ceramic material, including a process for making a body by using a forming raw material containing a ceramic raw material and a processing aid, a process for forming a ceramic formed body by forming the forming raw material being made into the body, a process for obtaining a ceramic dried body by drying the ceramic formed body, and a process for forming the porous ceramic material by firing the ceramic dried body, starch subjected to cross-linking treatment or the starch subjected to cross-linking treatment and a foamed resin are used as the processing aid.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the porosity ceramic object which is the manufacture approach of a porosity ceramic object including the process which plastic-matter-izes the shaping raw material containing a ceramic raw material and processing aid, the process which fabricate said plastic-matter-ized shaping raw material, and form a ceramic Plastic solid, the process which dry said ceramic Plastic solid and acquire a ceramic desiccation object, and the process which calcinate said ceramic desiccation object and form a porosity ceramic object, and carries out [ that said processing aid contains bridge-formation processing starch and ] as the description.

[Claim 2] The manufacture approach of a porosity ceramic object according to claim 1 that the amount of said bridge formation processing starch is characterized by being 2 - 30 mass section to said ceramic raw material 100 mass section.

[Claim 3] The manufacture approach of a porosity ceramic object according to claim 1 or 2 that said bridge formation processing starch is characterized by having the mean particle diameter of 2-100 micrometers.

[Claim 4] The manufacture approach of a porosity ceramic object given in claim 1 characterized by said processing aid containing foaming resin [ finishing / foaming ] in addition to said bridge formation processing starch thru/or any 1 term of 3.

[Claim 5] The manufacture approach of a porosity ceramic object according to claim 4 that the addition of foaming resin [ finishing / said foaming ] is characterized by being 0.5 - 10 mass section to said ceramic raw material 100 mass section.

[Claim 6] The manufacture approach of a porosity ceramic object according to claim 4 or 5 that foaming resin [ finishing / said foaming ] is characterized by having the mean particle diameter of 2-200 micrometers.

[Claim 7] The manufacture approach of a porosity ceramic object given in claim 1 to which a porosity ceramic object is characterized by having honeycomb structure thru/or any 1 term of 6.

[Claim 8] The manufacture approach of a porosity ceramic object given in claim 1 characterized by using as a principal component one sort chosen from the group which a ceramic raw material becomes from a cordierite formation raw material, a mullite, an alumina, aluminum titanate, lithium aluminium silicate, silicon carbide, silicon nitride, and metal silicon, or two sorts or more thru/or any 1 term of 7.

[Claim 9] The manufacture approach of a porosity ceramic object given in claim 1 to which the degree of hardness in 95 degrees C of said plastic-matter-ized shaping raw material is characterized by being 95% or more to the degree of hardness in 80 degrees C thru/or any 1 term of 8.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] About the manufacture approach of a porosity ceramic object, especially this invention can control the deformation at the time of desiccation, and relates to the manufacture approach of a porosity ceramic object of excelling in dimensional accuracy.

[0002]

[Description of the Prior Art] Many ceramic porous bodies to a filter, catalyst support, etc. are used, for example, the ceramic porous body is used for the reformer of the exhaust gas purge in burners, such as heat engines, such as an internal combustion engine, or a boiler, liquid fuel, or gaseous fuel, the vertical water purification processor, etc. Moreover, the ceramic porous body used for the above-mentioned application is made into honeycomb structure in many cases, in order to secure a big processing area. Generally such a ceramic porous body adds and kneads processing aid, such as an ostomy agent and a binder, to the fine particles of the ceramics, and is obtained by calcinating, after fabricating this in a predetermined configuration. An ostomy agent makes the pore in a ceramic porous body increase, and in order to control the magnitude and the amount of pore, generally it is used.

[0003] As what commits an ostomy agent, although various matter is proposed, in the manufacture approach of the nature honeycomb structure object of cordierite, using starch powder is proposed by JP,55-100269,A, for example. By calcinating, mixed kneading of the starch powder 1 thru/or 30 weight sections and a binder, and the water is carried out to the ceramic raw material 100 weight section used as the quality of cordierite, and the manufacture approach of the nature of cordierite ceramic honeycomb structure object characterized by carrying out desiccation baking is indicated after extrusion molding by this number official report. Furthermore, it is indicated that the reason for adding starch powder to this number official report is that starch powder's calcinating, marks' serving as a hole, a porous body's being formed, a catalyst's adhering so much to the porous section, and a catalysis's fully being performed and the heat-resistant impulse force of a honeycomb structure object serve as size extremely.

[0004] Starch has the property which was excellent as processing aid which has an ostomy operation as indicated by this number official report, but when starch was used, in the desiccation process after shaping, a ceramic Plastic solid may cause deformation and there was a problem of being easy to start a defect of shape. In a complicated configuration which many thin walls intersect like a honeycomb structure object especially, there was a case where it was difficult to acquire sufficient dimensional accuracy. Therefore, deformation was not caused in the desiccation process but the manufacture approach of a porosity ceramic object excellent in dimensional accuracy was desired.

[0005] Moreover, with the porous-ceramics honeycomb structure object used as an emission-gas-purification means, high porosity-ization is progressing from the request of pressure loss reduction etc., and ostomy agent additions, such as starch, tend to increase. However, there is a problem that it is difficult to become easy to generate a crack on a ceramic object, and to acquire a healthy porosity ceramic object by the increment in an ostomy agent addition since the calorific value at the time of ostomy material burning in a baking process increases. On the other hand, foaming resin [ finishing / foaming with little calorific value at the time of combustion ] is fond in manufacture of the porosity ceramic object of high porosity as an ostomy agent, and is used for it recently. However, when a ceramic raw material with the big degree of hardness of an alumina, silicon carbide, etc. was used for example, and only foaming resin [ finishing / foaming / as an ostomy agent ] was added, it was crushed with the ceramic raw material, and the ostomy effectiveness becomes small, or problems, like dispersion appears in the ostomy effectiveness arose, and there was a case where it was difficult to acquire the porosity ceramic object which has desired porosity. For this reason, the manufacture approach by which the porosity ceramic object which has high porosity is acquired was desired, without a crack etc. occurring at a baking process.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made in view of such a situation, and the object of this invention controls the deformation at the time of desiccation, and is to offer the manufacture approach by which the porosity ceramic object which is excellent in dimensional accuracy is acquired. Moreover, other objects of this invention control the deformation at the time of desiccation, and they are to offer the manufacture approach by which the porosity ceramic object of high porosity is acquired, without generating most cracks at the time of baking while the porosity ceramic object which is excellent in dimensional accuracy is acquired.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The process which plastic-matter-izes the shaping raw material with which this invention contains a ceramic raw material and processing aid, The process which fabricates said plastic-matter-ized shaping raw material, and forms a ceramic Plastic solid, It is the manufacture approach of a porosity ceramic object including the process which dries said ceramic Plastic solid and acquires a ceramic desiccation object, and the process which calcinates said ceramic desiccation object and forms a porosity ceramic object. The manufacture approach of the porosity ceramic object characterized by said processing aid containing bridge formation processing starch is offered.

[0008] In this invention, it is desirable that the amount of said bridge formation processing starch is 2 - 30 mass section to said ceramic raw material 100 mass section, and it is desirable that said bridge formation processing starch has the mean particle diameter of 2-100 micrometers. Moreover, in this invention, it is desirable that said processing aid contains foaming resin [ finishing / foaming ] in addition to said bridge formation processing starch. In this case, it is desirable that the addition of foaming resin [ finishing / said foaming ] is 0.5 - 10 mass section to said ceramic raw material 100 mass section, and it is still more desirable that it is 1 - 5 mass section. In addition, foaming resin [ finishing / foaming ] depends the addition of the foaming resin [ finishing / foaming ] in this description on the mass except the mass of this water, although \*\*\*\* which consists of resin is usually covered and the film of water is formed.

[0009] As mean particle diameter of foaming resin [ finishing / said foaming ], 2-200 micrometers is desirable and 10-100

micrometers is still more desirable. furthermore, the husks of foaming resin [ finishing / said foaming ] -- wall thickness -- \*\* -- if it carries out, it is desirable that it is 0.01-1.0 micrometers, and it is still more desirable that it is 0.1-0.5 micrometers. Moreover, it is desirable that a porosity ceramic object has honeycomb structure, and it is desirable to use as a principal component one sort as which the ceramic raw material was chosen from a cordierite formation raw material, a mullite, an alumina, aluminum titanate, lithium aluminium silicate, silicon carbide, silicon nitride, and metal silicon, or two sorts or more. Moreover, it is desirable that the degree of hardness in 95 degrees C of the plastic-matter-ized shaping raw material is 95% or more to the degree of hardness in 80 degrees C.

[0010]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, although the manufacture approach of a porosity ceramic object of this invention is explained to a detail, this invention is not limited to the following operation gestalten.

[0011] The process which plastic-matter-izes the shaping raw material with which the manufacture approach of the porosity ceramic object of this invention contains a ceramic raw material and processing aid The process which fabricates (it is hereafter called a plastic matter chemically-modified degree) and said plastic-matter-ized shaping raw material, and forms a ceramic Plastic solid (henceforth a forming cycle), The process (henceforth a desiccation process) which dries said ceramic Plastic solid and acquires a ceramic desiccation object, and the process (henceforth a baking process) which calcinates said ceramic desiccation object and forms a porosity ceramic object are included. The important description of this invention is that the processing aid made to contain in a shaping raw material to a plastic matter chemically-modified degree contains bridge formation processing starch or bridge formation processing starch, and foaming resin [ finishing / foaming ].

[0012] Although the degree of hardness of a plastic matter rose up to near 80 degree C when the shaping raw material which contains the conventional starch by which bridge formation processing is not carried out as processing aid is plastic-matter-ized, this is heated from a room temperature and temperature was raised, it was found out that the degree of hardness of a plastic matter falls with a peak of near 80-90 degree C. Furthermore, having caused deformation of the ceramic Plastic solid at the time of desiccation, the lowering phenomenon, i.e., the softening phenomenon, of a degree of hardness of this plastic matter, was found out. Moreover, up to near 80 degree C, when the behavior that the degree of hardness of this plastic matter fell heated with water the viscosity behavior of starch, i.e., the conventional starch by which bridge formation processing is not carried out, although viscosity rose, it was in agreement with the viscosity behavior that viscosity falls with a peak of near 80-90 degree C.

[0013] On the other hand, even if it heats bridge formation processing starch with water, the phenomenon in which viscosity falls with a peak of near 80-90 degree C is not seen, but even if the ceramic Plastic solid containing bridge formation processing starch exceeds near 80-90 degree C, there is little lowering of the degree of hardness of a plastic matter, or a degree of hardness rises conversely, and the deformation at the time of desiccation is controlled. Therefore, as processing aid in which an ostomy operation is shown, by including bridge formation processing starch, softening of a ceramic Plastic solid can be prevented in a desiccation process, there is little deformation and the porosity ceramic object excellent in dimensional accuracy can be acquired.

[0014] Lowering of the viscosity with a peak of near 80-90 degree C is starch fewer than conventional unsettled starch, and the bridge formation processing starch in this invention is starch to which viscosity does not fall preferably, when bridge formation processing of some components [ at least ] of starch is carried out and it is heated with water. Especially a limit can carry out bridge formation processing to the approach of bridge formation by the approach which there is nothing and this contractor usually performs in processing of starch. As an example of bridge formation processing starch, phosphoric-acid bridge formation starch, epichlorohydrin bridge formation starch, formaldehyde bridge formation starch, acrolein bridge formation starch, esterification bridge formation starch, etherification bridge formation starch, etc. are mentioned, for example.

[0015] If there are too many additions, the calorific value by combustion of the bridge formation processing starch in a baking process is too large, and although there is especially no limit in the addition of bridge formation processing starch, since a crack becomes easy to go into a porosity ceramic object, it is not desirable. Moreover, since the effectiveness of sufficient ostomy operation will be hard to be acquired if there are too few additions of bridge formation processing starch, it is not desirable. the desirable addition of bridge formation processing starch -- the ceramic raw material 100 mass section -- receiving -- 1 - 30 mass section -- it is 5 - 20 mass section still more preferably.

[0016] Moreover, the thing containing the ostomy agent from which a combustion-temperature field differs as processing aid in this invention in addition to bridge formation processing starch is desirable.

[0017] Thus, the porosity ceramic object of high porosity can be manufactured by using the processing aid containing the ostomy agent from which a combustion-temperature field differs in addition to bridge formation processing starch, stopping the crack initiation of the porosity ceramic object in a baking process.

[0018] Moreover, as an ostomy agent from which the combustion-temperature field used with bridge formation processing starch differs, foaming resin [ finishing / foaming with small calorific value ] with few amounts of resin is desirable.

[0019] If it uses with foaming resin [ finishing / foaming to bridge formation processing starch ], while the crack initiation in a baking process controls, the porosity ceramic object of the very high porosity which can respond to the request to the porous-ceramics honeycomb structure object used as an emission-gas-purification means enough can be manufactured in recent years.

[0020] namely, in using the processing aid which contains only bridge formation processing starch as an ostomy agent Since it will become easy to generate a crack if more bridge formation processing starch than the addition mentioned above is included, high porosity-ization has a fixed limit. On the other hand When only foaming resin [ finishing / foaming ] was conventionally added as an ostomy agent in the ceramic raw material with the high degree of hardness of an alumina, silicon carbide, etc., foaming resin [ finishing / foaming ] was crushed with the ceramic raw material to the plastic matter chemically-modified degree, and there was a problem that the ostomy effectiveness became small.

[0021] However, according to the combination of above-mentioned bridge formation processing starch and foaming resin [ finishing / foaming ], crushing of foaming resin [ finishing / foaming ] can be reduced, foaming resin [ finishing / foaming ] can be made to be able to demonstrate the original ostomy effectiveness in addition to reduction of the calorific value by combustion of an ostomy agent, and reduction of the crack initiation by separation of the combustion temperature of each ostomy agent, and the porosity ceramic object excellent in dimensional accuracy with dramatically high porosity can be acquired. In addition, although the reason crushing of foaming resin [ finishing / foaming ] is reduced is not necessarily clear, bridge formation processing starch is considered because it has a certain protective action to foaming resin [ finishing / foaming ].

[0022] the desirable addition of foaming resin [ finishing / foaming ] -- the ceramic raw material 100 mass section -- receiving -- 0.5 - 10 mass section -- it is 1 - 5 mass section still more preferably. The increment effectiveness of porosity is not enough in the addition of foaming resin [ finishing / foaming ] being under the 0.5 mass sections, on the other hand, if the addition of foaming resin [ finishing / foaming ] exceeds 10 mass sections, \*\*\*\* will stop being able to solidify easily and workability will fall.

[0023] Although there is especially no limit in the particle size of bridge formation processing starch or foaming resin [ finishing / foaming ], it becomes [ bridge formation processing starch or foaming resin enters between ceramic raw material particles, and / the

effectiveness of pore formation ] small and is not desirable if particle size is too small. Moreover, since a moldability falls in bridge formation processing starch, the foaming resin concerned will crushing-come to be easy in foaming resin [ finishing / foaming ] and the ostomy effectiveness will fall if particle size is too large, it is not desirable. The range of 2-100 micrometers of desirable mean particle diameter is 10-60 micrometers still more preferably in bridge formation processing starch. In foaming resin, 2-200 micrometers is 10-100 micrometers still more preferably. In addition, this particle size means the value measured with the laser diffraction type grading-analysis plan.

[0024] In this invention, the shaping raw material containing the above-mentioned bridge formation processing starch or bridge-formation processing starch, foaming resin [ finishing / foaming ], and a ceramic raw material is first kneaded and plastic-matter-ized by the plastic matter chemically-modified degree. One sort or two sorts or more of ingredients chosen from the group which especially a limit will not have if a ceramic raw material is matter which serves as ceramics of a fixed configuration by the ceramics or baking which can form a fixed configuration by baking, for example, consists of a cordierite formation raw material, a mullite, an alumina, aluminum titanate, lithium aluminium silicate, a spinel, silicon carbide, metal silicon, silicon nitride, etc. can be used.

[0025] Furthermore, it is desirable to use a cordierite formation raw material as a principal component from a viewpoint of thermal shock resistance. Here, for the raw material which means the raw material which forms cordierite by the cordierite itself and/or baking, and forms cordierite by baking, the chemical composition out of talc, a kaolin, a temporary-quenching kaolin, an alumina, an aluminum hydroxide, and a silica is [ a cordierite formation raw material ]  $\text{SiO}_2$ . 42 to 56 mass %, aluminum  $2\text{O}_3$  30 to 45 mass %, MgO What is included at a predetermined rate so that it may go into the range of 12 - 16 mass % is said. Moreover, a principal component means constituting more than 80 mass % still more preferably more than 70 mass % preferably more than 50 mass % of a ceramic raw material.

[0026] From a heat-resistant viewpoint, it is desirable to use silicon carbide or silicon carbide, and metal silicon as a principal component. Moreover, when a ceramic raw material uses metal silicon (Si) and silicon carbide (SiC) as a principal component, if there are too few Si contents specified by  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{SiC})$ , the effectiveness of Si addition will be hard to be acquired, and if 50 mass % is exceeded, effectiveness heat-resistant [ which is the description of SiC ], and high temperature conductive will become is hard to be acquired. As for Si content, it is desirable that it is five to 50 mass %, and it is still more desirable that it is ten to 40 mass %.

[0027] In addition to bridge formation processing starch and foaming resin [ finishing / foaming ], one sort, such as other ostomy agents, for example, graphite, phenol resin, foaming resin (what is not foaming ending is said), a polymethyl methacrylate, polyethylene, or polyethylene terephthalate, or two sorts or more may also be included in a shaping raw material as processing aid. Moreover, one sort, such as celluloses, such as a binder, for example, methyl cellulose, hydroxypropoxyl methyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, and carboxyl methyl cellulose, or polyvinyl alcohol, or two sorts or more may also be included. In this, when a forming cycle is based on extrusion molding, methyl cellulose and/or hydroxypropoxyl methyl cellulose are desirable. Furthermore, a dispersant, for example, ethylene glycol, a dextrin, fatty-acid soap, or polyalcohol may also be included. Furthermore, it is desirable that media, such as water, are included.

[0028] There is especially no limit in the approach of kneading the above-mentioned shaping raw material to a plastic matter chemically-modified [ of this invention ] degree, and it can use kneading machines, such as a common kneader, a pressurized kneader, a 1 shaft continuous extrusion machine, a 2 shaft continuation kneading extruder, and vacuum \*\*\*\*\*, for it. Although it can plastic-matter-ize by kneading a shaping raw material with such a kneading machine, since the plastic matter kneaded with the kneading machine without vacuum processes, such as a common kneader and a pressurized kneader, can be made into the plastic matter which is not and its plasticity improves or there are few air bubbles in a plastic matter than using a vacuum kneading machine etc. further, it is desirable.

[0029] In this invention, when the degree of hardness in 95 degrees C of the plastic-matter-ized shaping raw material (henceforth a plastic matter) makes 100% the degree of hardness of the plastic matter in being 95% or more, i.e., 80 degrees C, to the degree of hardness in 80 degrees C, it is desirable that the ratio (henceforth a degree-of-hardness ratio) of the degree of hardness of the plastic matter in 95 degrees C to this is 95% or more. Moreover, it is still more desirable that it is more than a degree of hardness in 80 degrees C that a degree-of-hardness ratio is 100 or more, i.e., the degree of hardness in 95 degrees C, and it is most desirable that a degree-of-hardness ratio is larger than 100. By considering as such a configuration, deformation of the ceramic Plastic solid in a desiccation process is controlled further, and the dimensional accuracy of the porosity ceramic object formed eventually improves further. In order to specify the property which a plastic matter has intrinsically, the degree of hardness of a plastic matter here means the degree of hardness measured to what was made into the plastic matter with the kneading machine which includes vacuum processes, such as a vacuum kneading machine, eventually, even when which kneading machine is used for and kneaded.

[0030] Next, a plastic matter is fabricated in a predetermined configuration by the forming cycle. Although there is especially no limit in the approach of fabricating a plastic matter in a forming cycle and extrusion molding, injection molding, potter's wheel shaping, etc. may use which a well-known approach, to shaping of a honeycomb structure object, extrusion molding is desirable. Moreover, performing a forming cycle continuously a plastic matter chemically-modified degree with extruders, such as a 2 shaft continuation kneading extruder made simultaneously, also has plastic-matter-izing and desirable shaping. In this case, a forming cycle is performed in case the shaping raw material with which the plastic matter chemically-modified degree was performed and plastic-matter-ized within the extruder is extruded through a mouthpiece.

[0031] Although there is especially no limit in the configuration of the ceramic Plastic solid made to form by the forming cycle, it is desirable that it is the honeycomb structure object 1 which has honeycomb structure as shown, for example in drawing 1. The honeycomb structure object 1 is the structure of having the negotiation hole 3 of a large number penetrated to the X-axis approach divided by the septum 2, and fits a filter, catalyst support, etc. Moreover, as shown in drawing 2 (b), it is also desirable that with which the honeycomb structure object 1 united two or more honeycomb segments 12, and to fabricate the honeycomb segment 12 as shown in drawing 2 (a) in a forming cycle in that generating of the crack by the thermal stress at the time of an activity can be prevented, since it is desirable.

[0032] Next, the ceramic Plastic solid acquired by the forming cycle is dried according to a desiccation process. A desiccation process is performed in order to remove moisture, a medium, etc. which are contained in a ceramic Plastic solid. Although there is especially no limit in the approach of desiccation and it can generally carry out by hot air drying, microwave desiccation, dielectric drying, reduced pressure drying, a vacuum drying, etc., it is desirable quick and to perform the whole at the desiccation process which is the point which can be dried to homogeneity and combined hot air drying, and microwave desiccation or dielectric drying especially. The drying temperature of hot air drying is desirable at the point which the range of 80-150 degrees C can dry promptly. Even if any are used for the above common dryers, dispersion in some temperature produces them, for example among 80-100 degrees C. Although the Plastic solid which contained the conventional starch which has not carried out bridge formation processing by dispersion in such temperature has a possibility of deforming, deformation of a Plastic solid can be effectively prevented as starch is bridge formation processing starch.

[0033] Next, the ceramic desiccation object acquired at the desiccation process is calcinated according to a baking process, and a porosity ceramic object is formed. Baking temperature and a firing environments change with ceramic raw materials, and if they are this contractor, they can choose a suitable burning temperature and the suitable firing environments for the selected ceramic raw material. For example, it is desirable to usually calcinate under an atmospheric-air ambient atmosphere, and when it is a cordierite formation raw material, it is desirable [ the ingredient of oxide systems, such as a cordierite formation raw material and a mullite, ] to calcinate at the temperature which is 1400-1440 degrees C. Moreover, in the case of non-oxide systems, such as silicon carbide and silicon nitride, it is desirable to calcinate under non-oxidizing atmospheres, such as nitrogen and an argon. When combining silicon carbide with metal silicon, it is desirable to calcinate at 1400-1800 degrees C. Moreover, when combining silicon carbide with silicon nitride etc., it is desirable to calcinate at the temperature of 1550-1800 degrees C. Moreover, to combine silicon carbide particles by the recrystallizing method, it is required to calcinate at the temperature of at least 1800 degrees C or more. Moreover, it is desirable to calcinate metal silicon in nitrogen and to calcinate at the temperature of 1200-1600 degrees C to generate silicon nitride. Although ostomy agents, such as bridge formation processing starch, burn and it generates heat in these baking processes, since the calorific value of foaming resin [ finishing / that each combustion temperature differs and foaming ] is small, defects, such as crack initiation, can be controlled in the combination of foaming resin [ finishing / bridge formation processing starch and foaming ].

[0034] In making a porosity ceramic object into honeycomb structure and using it for filters, such as a diesel party curate filter (it is called Following DPF), especially in this invention As shown in drawing 3 (a) and its drawing 3 (b) which is an enlarged drawing a part, in the negotiation hole 3 about predetermined negotiation hole 3a It is also desirable to carry out eye closure of the opening in the end face 42 of 1, and to carry out eye closure of the opening about residual negotiation hole 3b in other end faces 44 which do not appear in the drawing. When a honeycomb structure object is used as a filter by making it such a configuration, it flows into negotiation hole 3b which is carrying out opening in the end face 42 of 1, it passes along the porous septum 2, and a processed fluid is discharged from negotiation hole 3a which is carrying out opening in other end faces 44, in this case, a septum 2 serves as a filter and a big filtration area can be secured.

[0035] Such eye closure masks the negotiation hole which does not carry out eye closure, can be given to the opening end face of a honeycomb segment by the ability making into the shape of a slurry the raw material used for eye closure, and can be performed by calcinating after desiccation. In this case, in the production process of an above-mentioned porosity ceramic object, after a forming cycle, since a baking process can be managed at once if eye closure is performed before a baking process, it is desirable, but eye closure may be carried out after a baking process, and as long as it is after shaping, you may carry out at which event. Although the raw material used for eye closure can be suitably chosen out of the group mentioned as a raw material with the above-mentioned desirable ceramic raw material, it is desirable to use the raw material chosen as a ceramic raw material and the same raw material.

[0036] As shown in drawing 2 (a) and (b), when two or more honeycomb segments 12 shall be unified, a porosity ceramic Plastic solid For example, two or more honeycomb segments doubled with the periphery configuration of a honeycomb structure object according to the above-mentioned baking process if needed [ as shown in drawing 2 (a) / a honeycomb segment and if needed ] for a configuration are created. After joining these with jointing materials for corrugated fibreboard, such as ceramic cement, for example, carrying out desiccation hardening at about 200 degrees C, a honeycomb structure object can be acquired by carrying out a grinding process to a predetermined configuration as occasion demands. The desirable jointing material for corrugated fibreboard in this case can contain the ingredient chosen from the ingredient suitably used as a principal component of the above-mentioned honeycomb structure object. Moreover, if the difference of the coefficient of thermal expansion of a jointing material for corrugated fibreboard and a honeycomb segment is too large, in order that thermal stress may concentrate on a joint at the time of heating and cooling, since it is not desirable, it is desirable to make the difference of the coefficient of thermal expansion to 20-800 degrees C of a jointing material for corrugated fibreboard and a honeycomb segment into less than [  $1.5 \times 10^{-6} / \text{degree C}$  ].

[0037] The magnitude of the desirable honeycomb segment at the time of manufacturing the honeycomb structure object with which the honeycomb segment was unified has that desirable whose cross section is 2 900-62500mm, and what is 2 2500-40000mm is usually more desirable. However, the magnitude of the honeycomb segment to which an thermal expansion coefficient uses an alumina and silicon carbide with thermal shock resistance it is large and low as a principal component has that desirable whose cross section is 2 900-10000mm, and what is 2 900-5000mm is more desirable. Moreover, even if it is which honeycomb segment, it is desirable that more than 70 capacity % of the honeycomb structure object before periphery processing consists of segments of each above-mentioned magnitude.

[0038] When it is going to use the porosity ceramic object manufactured by this invention for refining of clarification of the exhaust gas in burners, such as heat engines, such as an internal combustion engine, or a boiler, liquid fuel, or gaseous fuel as catalyst support, it is desirable to make a porosity ceramic object support the metal which has a catalyst, for example, catalyst ability. The approach which this contractor usually performs is sufficient as the method of making a catalyst support, for example, it can carry out the wash coat of the catalyst slurry to a porosity ceramic object, and can make a catalyst support by drying and calcinating. It is desirable for Pt, Pd, Rh, etc. to be mentioned and to make at least one of sorts of these support as a metale typical thing which has catalyst ability.

[0039] The porosity ceramic object manufactured by this invention has pore in the ceramic inside of the body. There is especially no limit in porosity and a pore diameter, and it can choose a suitable pore diameter and suitable porosity as them according to an application. For example, the desirable porosity in the case of using for DPF is 30 - 90% of range. If porosity of pressure loss is too large at less than 30% and it exceeds 90%, the reinforcement as a ceramic object runs short. Furthermore, when using as filters which must suppress pressure loss low, such as a filter of the method which a catalyst is supported [ method ] and burns a particulate continuously, it is desirable that it is in the range whose porosity is 50 - 90%, it is still more desirable that porosity is in the range 50 to 80%, and especially the thing in the range whose porosity is 53 - 70% is desirable. Since pressure loss goes up by supporting a catalyst when using as a filter of the method which makes a catalyst support, it is necessary to set up porosity highly beforehand. Therefore, at less than 50%, since pressure loss becomes large with the filter of this method, porosity is not desirable. On the other hand, if porosity exceeds 90%, since the reinforcement as a ceramic object runs short, it is not desirable. Furthermore, when using silicon carbide or silicon carbide, and metal silicon as a principal component, it is desirable that there is porosity and thermal conductivity is in the range of 5 - 30 W/mK 50 to 90%, it is still more desirable that there is porosity and thermal conductivity is in the range of 7 - 28 W/mK 50 to 80%, and especially the thing that there is porosity and thermal conductivity is in the range of 9 - 25 W/mK 53 to 70% is desirable.

[0040] Moreover, the range of the desirable pore diameter in the case of using for DPF is 2-50 micrometers. if a pressure loss tends to go up and an average pole diameter exceeds 50 micrometers conversely also by little deposition of a particulate [ pole diameter / average ] in less than 2 micrometers -- particulate base -- since an omission becomes easy to happen, it is not desirable.

[0041] If a septum is too thick, the pressure loss at the time of a processed fluid penetrating a porous septum will become large too much, in the case of a honeycomb structure object as the porosity ceramic object manufactured by this invention shows to drawing 1 - 3, there is especially no limit in the thickness of a septum, but if a septum is too thin, reinforcement runs short, and it is not respectively desirable. The range of 30-2000 micrometers of 40-1000 micrometers of thickness of a septum is 50-500 micrometers



most preferably still more preferably. Although especially a limit does not have a cel consistency (the number of the negotiation holes per unit cross section), either, if a cel consistency is too small, the reinforcement and Validity GSA (geometric surface area) as a honeycomb structure object run short, and if a cel consistency is too large, pressure loss in case a processed fluid flows will become large. a cel consistency -- desirable -- 6-2000 cel / square inch (0.9 - 311 cel / cm<sup>2</sup>) -- further -- desirable -- 50-1000 cel / square inch (7.8 - 155 cel / cm<sup>2</sup>) -- it is the range of 100-400 cel / square inch (15.5 - 62.0 cel / cm<sup>2</sup>) most preferably. Moreover, although there is especially no limit in the cross-section configuration (cel configuration) of a negotiation hole, it is desirable that it is either of the viewpoint on a fabrication to triangles, squares, hexagons, and corrugated configurations. Moreover, especially in the case of DPF which \*\*\*\*\* (ed) the negotiation hole of a honeycomb end face alternately, a point to the triangle or square of filter area is desirable. The cross-section configuration of a honeycomb structure object can also make especially a limit the shape of a polygon and variant configurations, such as the shape of elliptical besides a circle configuration, a ball-race truck configuration, an ellipse configuration, a triangle, an abbreviation triangle, a rectangular head, and an abbreviation square, as there are not, for example, shown in drawing 1. [0042]

[Example] Hereafter, although this invention is further explained to a detail based on an example, this invention is not limited to these examples.

[0043] (Example 1) as a ceramic raw material -- silicon carbide powder 75 mass %, metal silicon powder 25 mass %, and this ceramic raw material 100 mass section -- receiving -- bridge formation processing starch of 45 micrometers of mean diameters -- 10 mass \*\*\*\*\* -- methyl cellulose, hydroxypropoxyl methyl cellulose, a surfactant, and water were added further, it mixed, and the reversible plastic matter was created with the vacuum kneading machine. Extrusion molding of this plastic matter was carried out, and the ceramic Plastic solid was acquired. After drying this ceramic Plastic solid by microwave and hot blast, it degreased at 400 degrees C among the atmospheric air ambient atmosphere, it calcinated at about 1450 degrees C in the argon inert atmosphere after that, and consisted of metal silicon-silicon carbide composite material of the Si association SiC, and the thickness of a septum acquired [ 380 micrometers and a cel consistency / one side of 31.0 cels / cm<sup>2</sup> ( 200 cel / square inch), and a cross section ] the porosity ceramic object of the honeycomb structure the square which is 35mm, and whose die length are 152mm.

[0044] (Examples 2-10) The porosity ceramic object of honeycomb structure was created by the same approach using the same raw material as an example 1 except having considered as the addition and mean particle diameter of bridge formation processing starch which are shown in a table 1. In addition, in the example 10, the low (weak processing) bridge formation processing starch of extent of bridge formation was used.

[0045] (Example 11) As a ceramic raw material, weighing capacity of the cordierite formation raw material which consists of talc, a kaolin, an alumina, an aluminum hydroxide, and a silica was carried out so that it might become a cordierite presentation, bridge formation processing starch of 45 micrometers of mean diameters was added and mixed for 10 mass \*\*\*\*\* , methyl cellulose, hydroxypropoxyl methyl cellulose, a surfactant, and water to this ceramic raw material 100 mass section, and the reversible plastic matter was created with the vacuum kneading machine. Extrusion molding of this plastic matter was carried out, and the ceramic Plastic solid was acquired. After drying this ceramic Plastic solid by dielectricity and hot blast, it calcinated at about 1420 degrees C among the atmospheric-air ambient atmosphere, and consisted of quality of cordierite, and the thickness of a septum acquired the porosity ceramic object of the honeycomb structure 46.5 cels / cm<sup>2</sup> (300 cel / square inch), the outer diameter of 144mm, and whose die length 300 micrometers and a cel consistency are 152mm.

[0046] (Examples 12 and 13) The porosity ceramic object of honeycomb structure was created by the same approach using the same raw material as an example 11 except having considered as the addition and mean particle diameter of bridge formation processing starch which are shown in a table 1.

[0047] (Examples 14-20, 23-25) About bridge formation processing starch and foaming resin [ finishing / foaming ], the porosity ceramic object of honeycomb structure was created by the same approach using the same raw material as an example 1 except having considered as the addition and mean particle diameter which are shown in a table 2.

[0048] (Examples 21 and 22) About bridge formation processing starch and foaming resin [ finishing / foaming ], the porosity ceramic object of honeycomb structure was created by the same approach using the same raw material as an example 11 except having considered as the addition and mean particle diameter which are shown in a table 2.

[0049] (Example 1 of a comparison) The porosity ceramic object of honeycomb structure was acquired by the same approach using the same raw material as an example 1 except having changed to bridge formation processing starch and having used unsettled starch.

[0050] (Example 2 of a comparison) The porosity ceramic object of honeycomb structure was acquired by the same approach using the same raw material as an example 1 except not using starch.

[0051] (Example 3 of a comparison) Bridge formation processing starch was not used but the porosity ceramic object of honeycomb structure was created by the same approach using the same raw material as an example 1 except having considered as the addition and mean particle diameter of foaming resin which are shown in a table 2. [ finishing / foaming ]

[0052] (Assessment) The following assessment was performed about the porosity ceramic object acquired in the process of examples 1-25 and the examples 1-3 of a comparison, and the result was shown in a table 1.

[0053] (1) The degree of hardness in 95 degrees C of the reversible plastic matter obtained by the degree-of-hardness vacuum kneading machine and 80 degrees C was measured with the NICHIGAI type hardness meter, and the ratio (%) of the degree of hardness in 95 degrees C at the time of making the degree of hardness in 80 degrees C into 100% was computed as a degree-of-hardness ratio.

[0054] (2) Deformation of the Plastic solid in a deformation desiccation process was observed visually, and the existence of deformation was evaluated. The size was also evaluated when deformation occurred.

[0055] (3) the porosity of a porosity profit \*\*\*\* porosity ceramic object was measured with the method of mercury penetration, and the rate of increase of the porosity in comparison with what does not add bridge formation processing starch (example 2 of a comparison) was computed.

[0056] (4) the crack of a crack profit \*\*\*\* porosity ceramic object was observed with the optical microscope, and the existence of a crack was evaluated.

[0057]

[A table 1]

No.	セラミック原料	澱粉の種類、量			硬度比 (%)	乾燥時の 変形の状況	澱粉による 気孔率の増加率 (%)	焼結体の クラックの有無
		架橋処理	添加量 (質量部)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )				
実施例1	SiC:75%+Si:25%	有	10	45	104	無	5	無
実施例2	SiC:75%+Si:25%	有	2	45	103	無	1	無
実施例3	SiC:75%+Si:25%	有	30	45	100	無	15	無
実施例4	SiC:75%+Si:25%	有	5	2	102	無	1	無
実施例5	SiC:75%+Si:25%	有	10	10	100	無	4	無
実施例6	SiC:75%+Si:25%	有	10	60	98	無	5	無
実施例7	SiC:75%+Si:25%	有	20	100	95	無	12	無
実施例8	SiC:75%+Si:25%	有	10	15	99	無	5	無
実施例9	SiC:75%+Si:25%	有	35	10	101	無	12	有
実施例10	SiC:75%+Si:25%	有(弱処理)	15	45	94	小	5	無
実施例11	コーゼライト形成原料	有	10	45	104	無	7	無
実施例12	コーゼライト形成原料	有	10	15	101	無	7	無
実施例13	コーゼライト形成原料	有	1	15	105	無	0.5	無
比較例1	SiC:75%+Si:25%	無	10	45	91	大	5	無
比較例2	SiC:75%+Si:25%	—	0	—	107	無	0	無

[0058] As compared with that from which there is nothing, and the suppression effectiveness of the deformation at the time of desiccation was seen, and it was acquired in the example 2 of a comparison or there was little deformation [ in / as compared with that from which the porosity ceramic object acquired in the examples 1-13 was acquired in the example 1 of a comparison / in all / a desiccation process ], porosity increased all and the ostomy effectiveness was seen. The porosity ceramic object acquired especially by examples 1-8, and 10-12 was not seen at all, but the crack after also calcinating the deformation at the time of desiccation and the ostomy effectiveness by addition of starch were seen. Moreover, in the example 13, since there were few additions of bridge formation starch, there was little increment effectiveness of porosity as compared with other examples. In the example 9, since there were many additions of bridge formation starch, the crack was observed by the porosity ceramic object acquired on condition that this example. To the degree of hardness [ in / in a degree of hardness / in / at an example 10 / 95 degrees C of a plastic matter / 80 degrees C ], since it was lower than 95%, the depressor effect of the deformation at the time of desiccation was small.

[0059]

[A table 2]



No.	セラミックス原料	澱粉の種類、量		発泡樹脂の粒径、量		焼成時の 変形の状況	澱粉と発泡樹脂によ る気孔率の増加率 (%)	焼結体の クラックの有無
		架橋処理	添加量 (質量部)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	添加量 (質量部)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )		
実施例14	SiO <sub>2</sub> :75%+Si:25%	有	10	10	1.5	20	15	無
実施例15	SiO <sub>2</sub> :75%+Si:25%	有	10	10	5.0	2	38	無
実施例16	SiO <sub>2</sub> :75%+Si:25%	有	5	10	10.0	10	41	無
実施例17	SiO <sub>2</sub> :75%+Si:25%	有	10	10	0.5	20	8	無
実施例18	SiO <sub>2</sub> :75%+Si:25%	有	10	10	1.0	50	12	無
実施例19	SiO <sub>2</sub> :75%+Si:25%	有	10	45	1.5	100	15	無
実施例20	SiO <sub>2</sub> :75%+Si:25%	有	10	45	1.5	200	14	無
実施例21	コーゼライト形成原料	有	3	60	1.5	50	12	無
実施例22	コーゼライト形成原料	有	10	45	2.5	20	20	無
実施例23	SiO <sub>2</sub> :75%+Si:25%	有	10	10	11.0	50	44	無
実施例24	SiO <sub>2</sub> :75%+Si:25%	有	10	10	1.5	220	9	無
実施例25	SiO <sub>2</sub> :75%+Si:25%	有	10	10	1.5	250	5	無
比較例3	SiO <sub>2</sub> :75%+Si:25%	-	-	-	1.5	100	3	無

[0060] Or the porosity ceramic object acquired in the examples 14-25 had little deformation [ in / in all / a desiccation process ] as compared with what was obtained in the example 1 of a comparison, there is nothing and the suppression effectiveness of the deformation at the time of desiccation was seen. Moreover, as compared with what was obtained using the starch of the same addition of examples 1 and 5 and 11 grades, and the same mean particle diameter, porosity increased and all had the dramatically large ostomy effectiveness. Moreover, compared with the porosity ceramic obtained in the example 3 of a comparison by which bridge formation processing starch is not added, it was rare to crush foaming resin [ finishing / foaming ] to a plastic matter chemically-modified degree, and the increment effectiveness of porosity was large.

[0061] Moreover, when the addition of foaming resin [ finishing / foaming ] was more than the 0.5 mass section to the ceramic raw material 100 mass section, the increment effectiveness of the porosity by foaming resin [ finishing / foaming ] was acquired, and the increment effectiveness of bigger porosity was acquired above the 1.0 mass sections. However, in the example 23 exceeding 10 mass sections, \*\*\*\* stopped being able to solidify easily and workability fell.

[0062] Moreover, the inclination for the ostomy effectiveness to become small was accepted, so that there was no crushing of foaming resin [ finishing / foaming ], foaming resin [ finishing / the ostomy effectiveness / large \*\*\*\*\* / foaming / in the examples 24 and 25 200 micrometers or more ] crushing-came to be easy in proportion to the addition, the ostomy effectiveness became small and mean particle diameter became large, when the range of the mean particle diameter of foaming resin [ finishing / foaming ] was 2-200 micrometers.

[0063]

[Effect of the Invention] Since the porosity ceramic object manufactured by this invention contained bridge formation starch in a shaping raw material, there was little deformation at the time of processing, therefore it became the porosity ceramic object excellent in dimensional accuracy, as explained above. Moreover, the porosity ceramic object with high porosity was able to be acquired, controlling generating of the crack at the time of baking by adding foaming resin [ finishing / foaming ] in addition to bridge formation processing starch.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the typical perspective view showing the honeycomb structure object which is one gestalt of the porosity ceramic object manufactured by this invention.

[Drawing 2] (a) is the typical perspective view showing the honeycomb segment in the segmented honeycomb structure object which is another gestalt of the porosity ceramic object manufactured by this invention, and (b) is the typical perspective view showing the honeycomb structure object with which the honeycomb segment was unified.

[Drawing 3] (a) a part of part in which opening of a honeycomb structure object is the typical perspective view showing the gestalt by which eye closure was carried out and where (b) was shown by b of (a) -- it is an enlarged drawing.

[Description of Notations]

1 [ -- 42 A honeycomb segment, 44 / -- End face. ] -- A honeycomb structure object, 2 -- A septum, 3, 3a, 3b -- A negotiation hole, 12

---

[Translation done.]

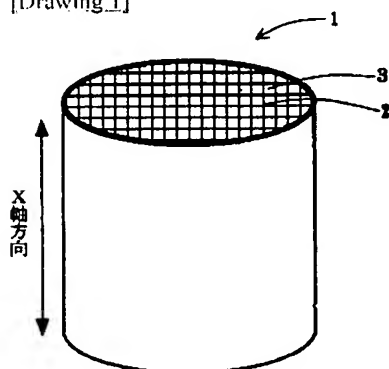
## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

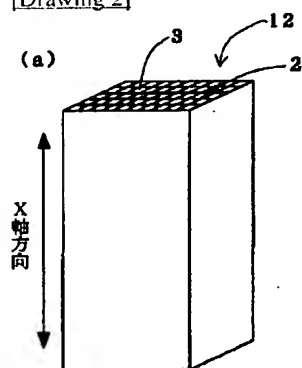
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

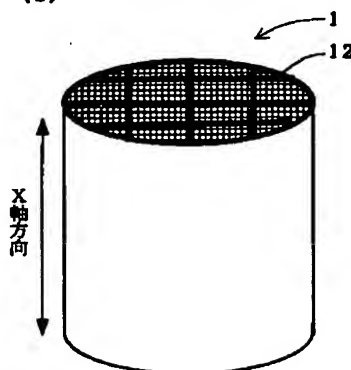
[Drawing 1]



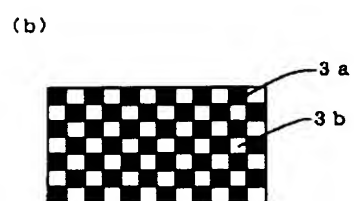
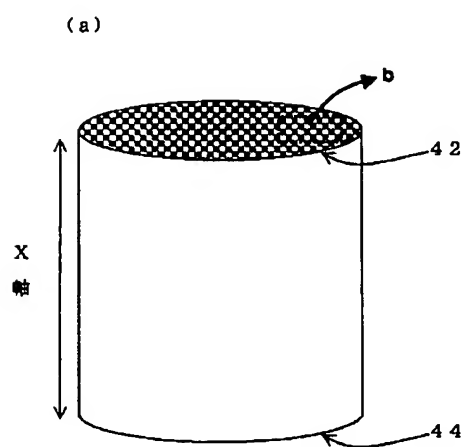
[Drawing 2]



(b)



[Drawing 3]



---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-238271  
( P2003-238271A )

(43) 公開日 平成15年 8 月27日 (2003.8.27)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 4 B 38/06

識別記号

F I

C 0 4 B 38/06

テームコード\* (参考)

B

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-204006 ( P2002-204006 )

(22) 出願日 平成14年 7 月12日 (2002.7.12)

(31) 優先権主張番号 特願2001-373986 ( P2001-373986 )

(32) 優先日 平成13年12月 7 日 (2001.12.7)

(33) 優先権主張国 日本 ( J P )

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番56号

(72) 発明者 大塚 愛子

愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 市川 周一

愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番56号 日

本碍子株式会社内

(74) 代理人 100088616

弁理士 渡邊 一平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質セラミック体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 乾燥時の変形を抑制し、寸法精度に優れた多孔質セラミック体を製造することができる方法を提供する。

【解決手段】 セラミック原料と加工助剤とを含む成形原料を坏土化する工程と、坏土化された成形原料を成形してセラミック成形体を形成する工程と、セラミック成形体を乾燥してセラミック乾燥体を得る工程と、セラミック乾燥体を焼成して多孔質セラミック体を形成する工程とを含む多孔質セラミック体の製造方法において、加工助剤として、架橋処理澱粉、または架橋処理澱粉と発泡済みの発泡樹脂を含むものを用いる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミック原料と加工助剤とを含む成形原料を坏土化する工程と、前記坏土化された成形原料を成形してセラミック成形体を形成する工程と、前記セラミック成形体を乾燥してセラミック乾燥体を得る工程と、前記セラミック乾燥体を焼成して多孔質セラミック体を形成する工程とを含む多孔質セラミック体の製造方法であって、前記加工助剤が架橋処理澱粉を含むことを特徴とする多孔質セラミック体の製造方法。

【請求項2】 前記架橋処理澱粉の量が、前記セラミック原料100質量部に対して2～30質量部であることを特徴とする請求項1に記載の多孔質セラミック体の製造方法。

【請求項3】 前記架橋処理澱粉が、2～100 $\mu$ mの平均粒径を有することを特徴とする請求項1または2に記載の多孔質セラミック体の製造方法。

【請求項4】 前記加工助剤が、前記架橋処理澱粉に加え、発泡済みの発泡樹脂を含むことを特徴とする請求項1乃至3の何れか1項に記載の多孔質セラミック体の製造方法。

【請求項5】 前記発泡済みの発泡樹脂の添加量が、前記セラミック原料100質量部に対して0.5～10質量部であることを特徴とする請求項4に記載の多孔質セラミック体の製造方法。

【請求項6】 前記発泡済みの発泡樹脂が、2～200 $\mu$ mの平均粒径を有することを特徴とする請求項4または5に記載の多孔質セラミック体の製造方法。

【請求項7】 多孔質セラミック体が、ハニカム構造を有することを特徴とする請求項1乃至6の何れか1項に記載の多孔質セラミック体の製造方法。

【請求項8】 セラミック原料が、コーゼライト形成原料、ムライト、アルミナ、アルミニウムチタネート、リチウムアルミニウムシリケート、炭化珪素、窒化珪素および金属珪素からなる群から選ばれた1種または2種以上を主成分とすることを特徴とする請求項1乃至7の何れか1項に記載の多孔質セラミック体の製造方法。

【請求項9】 前記坏土化された成形原料の、95℃における硬度が80℃における硬度に対して95%以上であることを特徴とする請求項1乃至8の何れか1項に記載の多孔質セラミック体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、多孔質セラミック体の製造方法に関し、特に乾燥時の変形を抑制することができ、寸法精度に優れる多孔質セラミック体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 セラミック多孔質体は、フィルターや触媒担体などに多く用いられており、例えば内燃機関等の熱機関またはボイラー等の燃焼装置における排気ガス

浄化装置、液体燃料または気体燃料の改質装置、上下水の浄化処理装置等にセラミック多孔質体がいわれている。また、上記用途に用いられるセラミック多孔質体は、大きな処理面積を確保するためにハニカム構造とされる場合も多い。この様なセラミック多孔質体は、一般にセラミックスの粉体に造孔剤やバインダーなどの加工助剤を添加して混練し、これを所定の形状に成形した後焼成することにより得られる。造孔剤は、セラミック多孔質体中の気孔を増加させ、気孔の大きさや量をコントロールするために一般に用いられている。

【0003】 造孔剤の働きをするものとして、種々の物質が提案されているが、例えば特開昭55-100269号公報には、コーゼライト質ハニカム構造体の製造方法において、澱粉粉を用いることが提案されている。同号公報には、焼成することによりコーゼライト質となるセラミック原料100重量部に対して澱粉粉1乃至30重量部と結合剤と水とを混合混練し、押出成形後、乾燥焼成することを特徴とするコーゼライト質セラミックハニカム構造体の製造方法が開示されている。更に、同号公報には、澱粉粉を加える理由は澱粉粉が焼成し跡が孔となって多孔体を形成し、その多孔部へ触媒が多量に付着し触媒作用を十分に行うことができること、およびハニカム構造体の耐熱衝撃力が極めて大となるからであると記載されている。

【0004】 同号公報に記載されているように、澱粉は造孔作用を有する加工助剤として優れた特性を有するものであるが、澱粉を使用すると成形後の乾燥工程において、セラミック成形体の変形をおこす場合があり、形状不良をおこしやすいという問題があった。特に、ハニカム構造体のように多くの薄壁が交差するような複雑な形状において、十分な寸法精度を得ることが難しい場合があった。したがって、乾燥工程においても変形をおこさず、寸法精度に優れた多孔質セラミック体の製造方法が望まれていた。

【0005】 また、排ガス浄化手段として用いられる多孔質セラミックスハニカム構造体では、圧力損失低減等の要請から高気孔率化が進展しており、澱粉等の造孔剤添加量は増加する傾向にある。しかし、造孔剤添加量の増加により、焼成工程において造孔材が燃焼する際の発熱量が増加するため、セラミック体にクラックが発生しやすくなり、健全な多孔質セラミック体を得るのが難しいという問題がある。これに対して、高気孔率の多孔質セラミック体の製造には、最近、燃焼時の発熱量が少ない発泡済みの発泡樹脂が造孔剤として好んで用いられている。しかし、例えば、アルミナ、炭化珪素等の硬度の大きなセラミック原料を用いる場合に、造孔剤として発泡済みの発泡樹脂のみを添加すると、セラミック原料によりつぶされ、造孔効果が小さくなる、または造孔効果にばらつきが出る等の問題が生じ、所望の気孔率を有する多孔質セラミック体を得るのが困難な場合があっ

10

20

30

40

50

た。このため、焼成工程でクラック等が発生せずに、高気孔率を有する多孔質セラミック体が得られる製造方法が望まれていた。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、乾燥時の変形を抑制して、寸法精度に優れる多孔質セラミック体が得られる製造方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、乾燥時の変形を抑制して、寸法精度に優れる多孔質セラミック体が得られるとともに、焼成時にクラックを殆ど発生させることなく高気孔率の多孔質セラミック体が得られる製造方法を提供することにある。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、セラミック原料と加工助剤とを含む成形原料を坏土化する工程と、前記坏土化された成形原料を成形してセラミック成形体を形成する工程と、前記セラミック成形体を乾燥してセラミック乾燥体を得る工程と、前記セラミック乾燥体を焼成して多孔質セラミック体を形成する工程とを含む多孔質セラミック体の製造方法であって、前記加工助剤が架橋処理澱粉を含むことを特徴とする多孔質セラミック体の製造方法を提供するものである。

【0008】 本発明において、前記架橋処理澱粉の量が、前記セラミック原料100質量部に対して2～30質量部であることが好ましく、前記架橋処理澱粉が、2～100 $\mu$ mの平均粒径を有することが好ましい。また、本発明においては、前記加工助剤が、前記架橋処理澱粉に加え、発泡済みの発泡樹脂を含むことが好ましい。この場合には、前記発泡済みの発泡樹脂の添加量が、前記セラミック原料100質量部に対して0.5～10質量部であることが好ましく、1～5質量部であることが更に好ましい。なお、発泡済みの発泡樹脂は、通常、樹脂で構成される殻壁を覆って、水の膜が形成されるが、本明細書における発泡済みの発泡樹脂の添加量は、この水の質量を除いた質量による。

【0009】 前記発泡済みの発泡樹脂の平均粒径としては、2～200 $\mu$ mが好ましく、10～100 $\mu$ mが更に好ましい。さらに、前記発泡済みの発泡樹脂の殻壁厚さとしては0.01～1.0 $\mu$ mであることが好ましく、0.1～0.5 $\mu$ mであることが更に好ましい。また、多孔質セラミック体が、ハニカム構造を有することが好ましく、セラミック原料が、コーゼライト形成原料、ムライト、アルミナ、アルミニウムチタネート、リチウムアルミニウムシリケート、炭化珪素、窒化珪素および金属珪素から選ばれた1種または2種以上を主成分とすることが好ましい。また、坏土化された成形原料の、95℃における硬度が80℃における硬度に対して95%以上であることが好ましい。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の、多孔質セラミック体の製造方法を詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

【0011】 本発明の多孔質セラミック体の製造方法は、セラミック原料と加工助剤とを含む成形原料を坏土化する工程（以下、坏土化工程という）と前記坏土化された成形原料を成形してセラミック成形体を形成する工程（以下、成形工程という）と、前記セラミック成形体を乾燥してセラミック乾燥体を得る工程（以下、乾燥工程という）と、前記セラミック乾燥体を焼成して多孔質セラミック体を形成する工程（以下、焼成工程という）とを含む。本発明の重要な特徴は、坏土化工程において成形原料中に含有させる加工助剤が、架橋処理澱粉、または、架橋処理澱粉と発泡済みの発泡樹脂とを含むことである。

【0012】 架橋処理されていない従来の澱粉を加工助剤として含む成形原料を坏土化し、これを室温から加熱し温度を上昇させてゆくと、80℃付近までは坏土の硬度が上昇してゆくが、80～90℃付近をピークに坏土の硬度が低下することが見出された。更に、この坏土の硬度の低下現象、すなわち軟化現象が乾燥時におけるセラミック成形体の変形の原因であることが見出された。また、この坏土の硬度が低下するという挙動が、澱粉の粘度挙動、すなわち架橋処理されていない従来の澱粉を水とともに加熱すると80℃付近までは粘度が上昇するが80～90℃付近をピークに粘度が低下するという粘度挙動と一致した。

【0013】 これに対して、架橋処理澱粉は水とともに加熱しても80～90℃付近をピークに粘度が低下するという現象が見られず、架橋処理澱粉を含むセラミック成形体は、80～90℃付近を超えても坏土の硬度の低下が少ないかまたは逆に硬度が上昇し、乾燥時の変形が抑制される。したがって、造孔作用を示す加工助剤として、架橋処理澱粉を含むことにより、乾燥工程においてセラミック成形体の軟化を防止することができ、変形が少なく、寸法精度に優れた多孔質セラミック体を得ることができる。

【0014】 本発明における架橋処理澱粉とは、澱粉の構成分子の少なくとも一部を架橋処理したものであって、水とともに加熱した場合に、80～90℃付近をピークにした粘度の低下が従来の未処理の澱粉より少ない澱粉であり、好ましくは粘度が低下しない澱粉である。架橋の方法に特に制限はなく澱粉の加工において当業者が通常行う方法で架橋処理をすることができる。架橋処理澱粉の具体例としては、例えばリン酸架橋澱粉、エピクロルヒドリン架橋澱粉、ホルムアルデヒド架橋澱粉、アクロレイン架橋澱粉、エステル化架橋澱粉、エーテル化架橋澱粉などが挙げられる。

【0015】 架橋処理澱粉の添加量に特に制限はないが、添加量が多すぎると焼成工程における架橋処理澱粉

の燃焼による発熱量が大きすぎ多孔質セラミック体にクラックが入りやすくなるため好ましくない。また、架橋処理澱粉の添加量が少なすぎると十分な造孔作用の効果が得られにくいため好ましくない。架橋処理澱粉の好ましい添加量は、セラミック原料100質量部に対して、1～30質量部、更に好ましくは5～20質量部である。

【0016】 また、本発明における加工助剤としては、架橋処理澱粉に加えて、燃焼温度領域の異なる造孔剤を含むものが好ましい。

【0017】 このように、架橋処理澱粉に加えて、燃焼温度領域の異なる造孔剤を含む加工助剤を用いることで、焼成工程での多孔質セラミック体のクラック発生を抑えながら、高気孔率の多孔質セラミック体を製造することができる。

【0018】 また、架橋処理澱粉とともに用いる燃焼温度領域の異なる造孔剤としては、樹脂量が少なく発熱量が小さい発泡済みの発泡樹脂が好ましい。

【0019】 架橋処理澱粉を発泡済みの発泡樹脂とともに用いると、焼成工程でのクラック発生が抑制しながら、近年、排ガス浄化手段として用いられる多孔質セラミックスハニカム構造体に対する要請に充分応え得る非常に高い気孔率の多孔質セラミック体を製造することができる。

【0020】 すなわち、造孔剤として架橋処理澱粉のみ含む加工助剤を用いる場合には、前述した添加量より多い架橋処理澱粉を含むとクラックを発生し易くなるため、高気孔率化に一定の制限があり、その一方で、従来、発泡済みの発泡樹脂のみをアルミナや炭化珪素等の硬度の高いセラミック原料に造孔剤として添加すると、坏土化工程で発泡済みの発泡樹脂がセラミック原料によってつぶされ、造孔効果が小さくなるという問題があった。

【0021】 ところが、上述の架橋処理澱粉と発泡済みの発泡樹脂との組合せによれば、造孔剤の燃焼による発熱量の低減、及び各造孔剤の燃焼温度の分離によるクラック発生の低減に加え、発泡済みの発泡樹脂のつぶれが低減され、発泡済みの発泡樹脂に本来の造孔効果を発揮させることができ、寸法精度に優れた、非常に気孔率の高い多孔質セラミック体を得ることができる。なお、発泡済みの発泡樹脂のつぶれが低減される理由は必ずしも明らかではないが、架橋処理澱粉が、発泡済みの発泡樹脂に対し、何らかの保護作用を有するためと考えられる。

【0022】 発泡済みの発泡樹脂の好ましい添加量は、セラミック原料100質量部に対して、0.5～10質量部、更に好ましくは1～5質量部である。発泡済みの発泡樹脂の添加量が、0.5質量部未満であると、気孔率の増加効果が充分でなく、一方、発泡済みの発泡樹脂の添加量が、10質量部を超えると杯土が固まり難

くなり、作業性が低下する。

【0023】 架橋処理澱粉、または発泡済みの発泡樹脂の粒径に特に制限はないが、粒径が小さすぎるとセラミック原料粒子の間に架橋処理澱粉または発泡樹脂が入り込んでしまい気孔形成の効果が小さくなり好ましくない。また、粒径が大きすぎると架橋処理澱粉においては成形性が低下し、発泡済みの発泡樹脂においては当該発泡樹脂がつぶれやすくなり、造孔効果が低下するので好ましくない。好ましい平均粒径の範囲は、架橋処理澱粉においては2～100μm、更に好ましくは10～60μmである。発泡樹脂においては2～200μm、更に好ましくは10～100μmである。なお、この粒径はレーザー回折式粒度分析計で測定した値を意味する。

【0024】 本発明において、まず坏土化工程により、上記架橋処理澱粉、または架橋処理澱粉と発泡済みの発泡樹脂とセラミック原料とを含む成形原料を混練し坏土化する。セラミック原料は、焼成により一定形状を形成することができるセラミックスまたは焼成により一定形状のセラミックスとなる物質であれば特に制限はなく、例えばコーゼライト形成原料、ムライト、アルミナ、アルミニウムチタネート、リチウムアルミニウムシリケート、スピネル、炭化珪素、金属珪素および窒化珪素などからなる群から選ばれた1種または2種以上の材料を用いることができる。

【0025】 更に、耐熱衝撃性の観点からは、コーゼライト形成原料を主成分とすることが好ましい。ここで、コーゼライト形成原料とは、コーゼライトそのものおよび／または焼成によりコーゼライトを形成する原料を意味し、焼成によりコーゼライトを形成する原料とは、例えばタルク、カオリン、仮焼カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、シリカの中から、化学組成が $SiO_2$  42～56質量%、 $Al_2O_3$  30～45質量%、 $MgO$  12～16質量%の範囲に入るように所定の割合で含むものをいう。また、主成分とは、セラミック原料の50質量%以上、好ましくは70質量%以上、更に好ましくは80質量%以上を構成することを意味する。

【0026】 耐熱性の観点からは、炭化珪素または炭化珪素と金属珪素を主成分とすることが好ましい。また、セラミック原料が金属珪素( $Si$ )と炭化珪素( $SiC$ )とを主成分とする場合、 $Si/(Si+SiC)$ で規定される $Si$ 含有量が少なすぎると $SiC$ の添加の効果が得られにくく、50質量%を超えると $SiC$ の特徴である耐熱性、高熱伝導性の効果が得られにくくなる。 $Si$ 含有量は、5～50質量%であることが好ましく、10～40質量%であることが更に好ましい。

【0027】 成形原料には、加工助剤として架橋処理澱粉、発泡済みの発泡樹脂に加えて、他の造孔剤、例えばグラファイト、フェノール樹脂、発泡樹脂(発泡済みでないものをいう)、ポリメタクリル酸メチル、ポリエ

10

20

30

40

50

チレンまたはポリエチレンテレフタレート等の1種または2種以上を含んでも良い。また、バインダー、例えば、メチルセルロース、ヒドロキシプロポキシルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシルメチルセルロース等のセルロース類またはポリビニルアルコール等の1種または2種以上を含んでも良い。この中で、成形工程が押出成形による場合には、メチルセルロースおよび／またはヒドロキシプロポキシルメチルセルロースが好ましい。更に分散剤、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹸またはポリアルコール等を含んでも良い。更に、水などの媒液を含むことが好ましい。

【0028】 本発明の坏土化工程において、上記成形原料を混練する方法に特に制限はなく、一般的なニーダー、加圧ニーダー、一軸連続押出機、二軸連続混練押出機、真空土練機等などの混練機が使用できる。成形原料をこのような混練機で混練することにより坏土化することができるが、一般的なニーダー、加圧ニーダー等の真空工程を伴わない混練機で混練した坏土は、更に真空土練機等を用いることより坏土中に気泡が少ないまたは無い坏土とすることができ、可塑性が向上するため好ましい。

【0029】 本発明において、坏土化された成形原料（以下坏土という）の、95℃における硬度が80℃における硬度に対して95%以上であること、すなわち80℃における坏土の硬度を100%とした場合に、これに対する95℃における坏土の硬度の比率（以下硬度比という）が95%以上であることが好ましい。また、硬度比が100%以上であること、すなわち、95℃における硬度が、80℃における硬度以上であることが更に好ましく、硬度比が100%より大きいことが最も好ましい。この様な構成とすることにより乾燥工程におけるセラミック成形体の変形が更に抑制され、最終的に形成される多孔質セラミック体の寸法精度が更に向上する。ここでの坏土の硬度は、坏土が本質的に有する特性を規定するために、何れの混練機を用いて混練した場合でも最終的に真空土練機等の真空工程を含む混練機によって坏土としたものに対して測定した硬度を意味する。

【0030】 つぎに、坏土を成形工程により所定形状に成形する。成形工程において坏土を成形する方法に特に制限はなく、押出成形、射出成形、ロクロ成形等公知のいずれの方法を用いてもよいが、ハニカム構造体の成形には押出成形が好ましい。また、坏土化と成形とが同時にできる二軸連続混練押出機等の押出機で坏土化工程と成形工程とを連続的に行うことも好ましい。この場合には、押出機内で坏土化工程が行われ坏土化された成形原料が口金を通して押し出される際に成形工程が行われる。

【0031】 成形工程によって形成させるセラミック成形体の形状に特に制限はないが、例えば図1に示すよ

うなハニカム構造を有するハニカム構造体1であることが好ましい。ハニカム構造体1は、隔壁2により仕切られた、X軸方法に貫通する多数の流通孔3を有する構造体であって、フィルターや触媒担体等に適している。また、図2(b)に示すようにハニカム構造体1が、複数のハニカムセグメント12を一体化したのも、使用時の熱応力によるクラックの発生を防止できる点で好ましいため、成形工程において図2(a)に示すようなハニカムセグメント12を成形することも好ましい。

10 【0032】 つぎに、成形工程で得られたセラミック成形体を乾燥工程により乾燥する。乾燥工程は、セラミック成形体に含まれる水分や媒液などを除去するために行われる。乾燥の方法に特に制限はなく、一般に熱風乾燥、マイクロ波乾燥、誘電乾燥、減圧乾燥、真空乾燥等で行うことができるが、中でも、全体を迅速かつ均一に乾燥することができる点で、熱風乾燥と、マイクロ波乾燥または誘電乾燥とを組み合わせた乾燥工程で行うことが好ましい。熱風乾燥の乾燥温度は80～150℃の範囲が迅速に乾燥できる点で好ましい。上記のような一般的な乾燥機は、何れを用いても、例えば80～100℃の間で多少の温度のばらつきが生じる。この様な温度のばらつきにより、架橋処理していない従来の澱粉を含んだ成形体は変形する恐れがあるが、澱粉が架橋処理澱粉であると成形体の変形を効果的に防止することができる。

30 【0033】 つぎに、乾燥工程で得られたセラミック乾燥体を焼成工程により焼成して、多孔質セラミック体を形成する。焼成温度および焼成雰囲気はセラミック原料により異なり、当業者であれば、選択されたセラミック原料に適切な焼成温度および焼成雰囲気を選択することができる。例えば、コーゼライト形成原料、ムライト等の酸化珪素系の材料は通常大気雰囲気下で焼成することが好ましく、コーゼライト形成原料の場合1400～1440℃の温度で焼成することが好ましい。また、炭化珪素、窒化珪素等の非酸化珪素系の場合は窒素、アルゴン等の非酸化雰囲気下で焼成することが好ましい。炭化珪素を金属珪素で結合させる場合には1400～1800℃で焼成することが好ましい。また炭化珪素を窒化珪素等で結合させる場合には1550～1800℃の温度で焼成することが好ましい。また、再結晶法で炭化珪素粒子同士を結合させる場合には少なくとも1800℃以上の温度で焼成することが必要である。また金属珪素を窒素中で焼成して、窒化珪素を生成するには1200～1600℃の温度で焼成することが好ましい。これらの焼成工程中に架橋処理澱粉等の造孔剤が燃焼し、発熱するが、架橋処理澱粉と発泡剤の発泡樹脂の組合せにおいては、それぞれの燃焼温度が異なることと発泡剤の発泡樹脂の発熱量が小さいことから、クラック発生等の不良を抑制することができる。

50 【0034】 本発明において、多孔質セラミック体を

ハニカム構造とし、特にディーゼルパーティキュレートフィルター（以下D P Fという）等のフィルターに用いる場合には、図3（a）およびその一部拡大図である図3（b）に示すように、流通孔3の中で、所定の流通孔3 aについては、その開口部を一の端面4 2において目封止し、残余の流通孔3 bについては、その開口部を、図面には表れていない他の端面4 4において目封止することも好ましい。このような構成にすることにより、ハニカム構造体をフィルターとして用いた場合に、被処理流体が例えば一の端面4 2において開口している流通孔3 bに流入し、多孔質の隔壁2を通して、他の端面4 4において開口している流通孔3 aから排出され、この際、隔壁2がフィルターとなり大きな濾過面積を確保することができる。

【0035】 このような目封止は、目封止をしない流通孔をマスキングし、目封止に用いる原料をスラリー状として、ハニカムセグメントの開口端面に施与し、乾燥後焼成することにより行うことができる。この場合は、上述の多孔質セラミック体の製造工程において、成形工程の後、焼成工程の前に目封止を行うと焼成工程が1回で済むため好ましいが、焼成工程の後に目封止しても良く、成形後であれば何れの時点で行って良い。目封止に用いる原料は、前述のセラミック原料の好ましい原料として挙げた群の中から好適に選ぶことができるが、セラミック原料として選択された原料と同様の原料を用いることが好ましい。

【0036】 多孔質セラミック成形体を図2（a）および（b）に示すように、複数のハニカムセグメント1 2を一体化したものとする場合は、例えば上記焼成工程により、図2（a）に示すような形状のハニカムセグメントと必要に応じてハニカム構造体の外周形状に合わせたハニカムセグメントを複数作成し、これらをセラミックセメントなどの接合材により接合し、例えば200℃程度で乾燥硬化させた後、必要により所定形状に研削加工することによりハニカム構造体を得ることができる。この際の好ましい接合材は、前述のハニカム構造体の主成分として好適に用いられる材料から選ばれた材料を含むことができる。また、接合材とハニカムセグメントとの熱膨張係数の差が大きすぎると加熱・冷却時において接合部に熱応力が集中するため好ましくないため、接合材とハニカムセグメントとの20～800℃までの熱膨張係数の差を $1.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以内とすることが好ましい。

【0037】 ハニカムセグメントが一体化されたハニカム構造体を製造する際の好ましいハニカムセグメントの大きさは、通常、断面積が900～62500mm<sup>2</sup>であるものが好ましく、2500～40000mm<sup>2</sup>であるものがより好ましい。但し、熱膨張率が大きく耐熱衝撃性の低いアルミナや炭化ケイ素を主成分とするハニカムセグメントの大きさは、断面積が900～1000

0mm<sup>2</sup>であるものが好ましく、900～5000mm<sup>2</sup>であるものがより好ましい。また、何れのハニカムセグメントであっても、外周加工前のハニカム構造体の70容量%以上が、上記各大きさのセグメントから構成されていることが好ましい。

【0038】 本発明によって製造される多孔質セラミック体を、触媒担体として内燃機関等の熱機関若しくはボイラー等の燃焼装置における排気ガスの浄化、または液体燃料若しくは気体燃料の改質に用いようとする場合、多孔質セラミック体に触媒、例えば触媒能を有する金属を担持させることが好ましい。触媒を担持させる方法は、当業者が通常行う方法で良く、例えば触媒スラリーを多孔質セラミック体にウォッシュコートして乾燥、焼成することにより触媒を担持させることができる。触媒能を有する金属の代表的なものとしては、Pt、Pd、Rh等が挙げられ、これらのうちの少なくとも1種を担持させることが好ましい。

【0039】 本発明によって製造される多孔質セラミック体は、セラミック体内に気孔を有するものである。気孔率および気孔径に特に制限はなく、用途に応じて適切な気孔径および気孔率を選択することができる。例えばD P Fに用いる場合の好ましい気孔率は30～90%の範囲である。気孔率が30%未満では圧力損失が大きすぎ、90%を超えるとセラミック体としての強度が不足する。更に、触媒を担持してパーティキュレートを連続して燃焼させる方式のフィルター等、圧力損失を低く抑えなければならないフィルターとして用いる場合には、気孔率が50～90%の範囲にあることが好ましく、気孔率が50～80%範囲にあることが更に好ましく、気孔率が53～70%の範囲にあることが特に好ましい。触媒を担持させる方式のフィルターとして用いる場合には、触媒を担持することで圧力損失が上昇するため、気孔率を予め高く設定しておく必要がある。したがって、気孔率が50%未満では、本方式のフィルターでは圧力損失が大きくなるために好ましくない。一方、気孔率が90%を超えると、セラミック体としての強度が不足するために好ましくない。更に、炭化珪素または炭化珪素と金属珪素を主成分とする場合、気孔率が50～90%、熱伝導率が5～30W/mKの範囲にあることが好ましく、気孔率が50～80%、熱伝導率が7～28W/mKの範囲にあることが更に好ましく、気孔率が53～70%、熱伝導率が9～25W/mKの範囲にあることが特に好ましい。

【0040】 また、D P Fに用いる場合の好ましい気孔径は、2～50μmの範囲である。平均細孔径が2μm未満ではパーティキュレートの少量堆積によっても圧損が上昇し易く、逆に、平均細孔径が50μmを超えるとパーティキュレートの素抜けが起り易くなるため、好ましくない。

【0041】 本発明によって製造される多孔質セラミ



ック体が図1～3に示すようなハニカム構造体の場合、隔壁の厚さに特に制限はないが、隔壁が厚すぎると多孔質の隔壁を被処理流体が透過する際の圧力損失が大きくなりすぎ、隔壁が薄すぎると強度が不足し各々好ましくない。隔壁の厚さは、好ましくは30～2000 $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは40～1000 $\mu\text{m}$ 、最も好ましくは50～500 $\mu\text{m}$ の範囲である。セル密度（単位断面積当たりの流通孔の数）も特に制限はないが、セル密度が小さすぎると、ハニカム構造体としての強度および有効GSA（幾何学的表面積）が不足し、セル密度が大きすぎると、被処理流体が流れる場合の圧力損失が大きくなる。セル密度は、好ましくは、6～2000セル/平方インチ（0.9～311セル/ $\text{cm}^2$ ）、更に好ましくは50～1000セル/平方インチ（7.8～155セル/ $\text{cm}^2$ ）、最も好ましくは100～400セル/平方インチ（15.5～62.0セル/ $\text{cm}^2$ ）の範囲である。また、流通孔の断面形状（セル形状）に特に制限はないが、製作上の観点から、三角形、四角形、六角形およびコルゲート形状のうちのいずれかであることが好ましい。またハニカム端面の流通孔を互い違いに目封じしたDPFの場合には、フィルター面積の点から三角形または四角形が特に好ましい。ハニカム構造体の断面形状も特に制限はなく、例えば図1に示すような円形状の他、楕円形状、レーストラック形状、長円形状、三角、略三角、四角、略四角形状などの多角形状や異形状とすることができる。

#### 【0042】

【実施例】 以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0043】（実施例1）セラミック原料として炭化珪素粉75質量%および金属珪素粉25質量%、およびこのセラミック原料100質量部に対して、平均粒径45 $\mu\text{m}$ の架橋処理澱粉を10質量部加え、更にメチルセルロース、ヒドロキシプロポキシメチルセルロース、界面活性剤、および水を添加して混合し、真空土練機により可塑性の坏土を作成した。この坏土を押出成形し、セラミック成形体を得た。このセラミック成形体をマイクロ波および熱風で乾燥した後、大気雰囲気中400℃で脱脂し、その後アルゴン不活性雰囲気中で約1450℃で焼成して、Si結合SiCの金属珪素-炭化珪素複合材料からなり、隔壁の厚さが380 $\mu\text{m}$ 、セル密度が31.0セル/ $\text{cm}^2$ （200セル/平方インチ）、断面の一辺が35mmの正方形、長さが152mmのハニカム構造の多孔質セラミック体を得た。

【0044】（実施例2～10）表1に示す、架橋処理澱粉の添加量および平均粒径とした以外は実施例1と同様の原料を用い同様の方法でハニカム構造の多孔質セラミック体を作成した。なお、実施例10において、架橋の程度の低い（弱処理）架橋処理澱粉を用いた。

【0045】（実施例11）セラミック原料として、タルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、およびシリカからなるコーゼライト形成原料を、コーゼライト組成になるように秤量し、このセラミック原料100質量部に対して、平均粒径45 $\mu\text{m}$ の架橋処理澱粉を10質量部加え、メチルセルロース、ヒドロキシプロポキシメチルセルロース、界面活性剤、および水を添加して混合し、真空土練機により可塑性の坏土を作成した。この坏土を押出成形し、セラミック成形体を得た。このセラミック成形体を誘電および熱風で乾燥した後、大気雰囲気中約1420℃で焼成して、コーゼライト質からなり、隔壁の厚さが300 $\mu\text{m}$ 、セル密度が46.5セル/ $\text{cm}^2$ （300セル/平方インチ）、外径144mm、長さが152mmのハニカム構造の多孔質セラミック体を得た。

【0046】（実施例12および13）表1に示す、架橋処理澱粉の添加量および平均粒径とした以外は実施例11と同様の原料を用い同様の方法でハニカム構造の多孔質セラミック体を作成した。

20 【0047】（実施例14～20、23～25）架橋処理澱粉および発泡済みの発泡樹脂について、表2に示す添加量および平均粒径とした以外は実施例1と同様の原料を用い、同様の方法でハニカム構造の多孔質セラミック体を作成した。

【0048】（実施例21、22）架橋処理澱粉および発泡済みの発泡樹脂について、表2に示す添加量および平均粒径とした以外は実施例11と同様の原料を用い、同様の方法でハニカム構造の多孔質セラミック体を作成した。

30 【0049】（比較例1）架橋処理澱粉に換えて未処理の澱粉を用いたこと以外は実施例1と同様の原料を用い同様の方法でハニカム構造の多孔質セラミック体を得た。

【0050】（比較例2）澱粉を用いないこと以外は実施例1と同様の原料を用い、同様の方法でハニカム構造の多孔質セラミック体を得た。

40 【0051】（比較例3）架橋処理澱粉を使用せず、表2に示す発泡済みの発泡樹脂の添加量および平均粒径とした以外は実施例1と同様の原料を用い、同様の方法でハニカム構造の多孔質セラミック体を作成した。

【0052】（評価）実施例1～25および比較例1～3の工程において得られた多孔質セラミック体について以下の評価を行い、結果を表1に示した。

#### 【0053】（1）硬度

真空土練機により得られた可塑性の坏土の95℃および80℃における硬度をニチガイ式硬度計によって測定し、80℃における硬度を100%とした場合の95℃における硬度の比率（%）を硬度比として算出した。

#### 【0054】（2）変形

50 乾燥工程における成形体の変形を目視で観察し変形の有



無を評価した。変形がある場合にはその大小も評価した。

### 【0055】(3) 気孔率

得られた多孔質セラミック体の気孔率を水銀圧入法にて測定し、架橋処理澱粉を加えないもの(比較例2)と比較した気孔率の増加率を算出した。

\*

### \*【0056】(4) クラック

得られた多孔質セラミック体のクラックを光学顕微鏡により観察し、クラックの有無を評価した。

### 【0057】

【表1】

No.	セラミック原料	澱粉の種類、量			硬度比 (%)	乾燥時の 変形の状況	澱粉による 気孔率の増加率 (%)	焼結体の クラックの有無
		架橋処理	添加量 (質量部)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )				
実施例1	SiC:75%+Si:25%	有	10	45	104	無	5	無
実施例2	SiC:75%+Si:25%	有	2	45	103	無	1	無
実施例3	SiC:75%+Si:25%	有	30	45	100	無	15	無
実施例4	SiC:75%+Si:25%	有	5	2	102	無	1	無
実施例5	SiC:75%+Si:25%	有	10	10	100	無	4	無
実施例6	SiC:75%+Si:25%	有	10	60	98	無	5	無
実施例7	SiC:75%+Si:25%	有	20	100	95	無	12	無
実施例8	SiC:75%+Si:25%	有	10	15	99	無	5	無
実施例9	SiC:75%+Si:25%	有	35	10	101	無	12	有
実施例10	SiC:75%+Si:25%	有(弱処理)	15	45	94	小	5	無
実施例11	コーゼライト形成原料	有	10	45	104	無	7	無
実施例12	コーゼライト形成原料	有	10	15	101	無	7	無
実施例13	コーゼライト形成原料	有	1	15	105	無	0.5	無
比較例1	SiC:75%+Si:25%	無	10	45	91	大	5	無
比較例2	SiC:75%+Si:25%	—	0	—	107	無	0	無

【0058】 実施例1～13で得られた多孔質セラミック体は、比較例1で得られたものと比較すると、何れも乾燥工程における変形が少ないまたは無く、乾燥時の変形の抑止効果が見られ、また、比較例2で得られたものと比較すると、何れも気孔率が増加し、造孔効果が見られた。特に実施例1～8、10～12で得られた多孔質セラミック体は、乾燥時の変形も焼成後のクラックもまったく見られず、澱粉の添加による造孔効果も見られた。また、実施例13では架橋澱粉の添加量が少ないため、他の実施例に比較して気孔率の増加効果が少なかった。実施例9では、架橋澱粉の添加量が多かったため、本実施例の条件では得られた多孔質セラミック体にクラックが観察された。実施例10では、坯土の95℃における硬度が80℃における硬度に対して95%より低かったために、乾燥時の変形の抑制効果が小さかった。

30

### 【0059】

【表2】

40

No.	セラミック原料	澱粉の種類、量		発泡樹脂の性状、量		硬度比 (%)	乾燥時の変形の状態	澱粉と発泡樹脂による気孔率の増加率 (%)	焼結体のクラックの有無
		架橋処理	添加量 (質量部)	平均粒径 (μm)	添加量 (質量部)	平均粒径 (μm)			
実施例14	SiO <sub>2</sub> :75%-Si:25%	有	10	10	1.5	20	無	15	無
実施例15	SiO <sub>2</sub> :75%-Si:25%	有	10	10	5.0	2	無	38	無
実施例16	SiO <sub>2</sub> :75%-Si:25%	有	5	10	10.0	10	無	41	無
実施例17	SiO <sub>2</sub> :75%-Si:25%	有	10	10	0.5	20	無	8	無
実施例18	SiO <sub>2</sub> :75%-Si:25%	有	10	10	1.0	50	無	12	無
実施例19	SiO <sub>2</sub> :75%-Si:25%	有	10	45	1.5	100	無	15	無
実施例20	SiO <sub>2</sub> :75%-Si:25%	有	10	45	1.5	200	無	14	無
実施例21	SiO <sub>2</sub> :75%-Si:25%	有	3	60	1.5	50	無	12	無
実施例22	コーージェライト形成原料	有	10	45	2.5	20	無	20	無
実施例23	コーージェライト形成原料	有	10	10	11.0	50	無	44	無
実施例24	SiO <sub>2</sub> :75%-Si:25%	有	10	10	1.5	220	無	9	無
実施例25	SiO <sub>2</sub> :75%-Si:25%	有	10	10	1.5	250	無	5	無
比較例3	SiO <sub>2</sub> :75%-Si:25%	-	-	-	1.5	100	無	3	無

【0060】 実施例14～25で得られた多孔質セラミック体は、比較例1で得られたものと比較すると、何れも乾燥工程における変形が少ないまたは無く、乾燥時の変形の抑止効果が見られた。また、実施例1、5、11等の同一添加量、同一平均粒径の澱粉を用いて得られたものと比較すると、何れも気孔率が増加し、造孔効果

が非常に大きかった。また、架橋処理澱粉が添加されていない比較例3で得られた多孔質セラミックに比べ、坏土化工程において発泡済みの発泡樹脂がつぶれてしまうことが少なく、気孔率の増加効果が大きかった。

【0061】 また、発泡済みの発泡樹脂の添加量が、セラミック原料100質量部に対して0.5質量部以上であれば、発泡済みの発泡樹脂による気孔率の増加効果が得られ、1.0質量部以上で、より大きな気孔率の増加効果が得られた。但し、10質量部を超える実施例23では、杯土が固まり難くなり、作業性が低下した。

【0062】 また、発泡済みの発泡樹脂の平均粒径が、2～200μmの範囲であれば、発泡済みの発泡樹脂のつぶれがなく、添加量に比例して造孔効果が大きくなったが、200μm以上の実施例24、25では、発泡済みの発泡樹脂がつぶれ易くなって、造孔効果が小さくなり、平均粒径が大きくなる程、造孔効果が小さくなる傾向が認められた。

【0063】

【発明の効果】 以上説明してきたとおり、本発明により製造された多孔質セラミック体は、成形原料中に架橋澱粉を含むため加工時の変形が少なく、したがって寸法精度に優れた多孔質セラミック体となった。また、架橋処理澱粉に加え発泡済みの発泡樹脂を添加することにより、焼成時のクラックの発生を抑制しながら、気孔率の高い多孔質セラミック体を得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明により製造される多孔質セラミック体の一形態であるハニカム構造体を示す模式的な斜視図である。

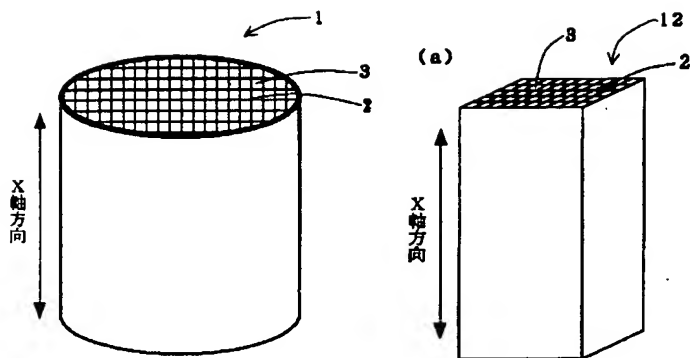
【図2】 (a)は、本発明により製造される多孔質セラミック体の別の形態であるセグメント化されたハニカム構造体におけるハニカムセグメントを示す模式的な斜視図であり、(b)はハニカムセグメントが一体化されたハニカム構造体を示す模式的な斜視図である。

【図3】 (a)ハニカム構造体の開口部が目封止された形態を示す模式的な斜視図であり、(b)は(a)のbで示された部分の一部拡大図である。

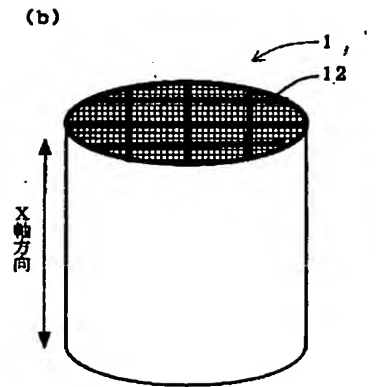
【符号の説明】

1…ハニカム構造体、2…隔壁、3、3a、3b…流通孔、12…ハニカムセグメント、42、44…端面。

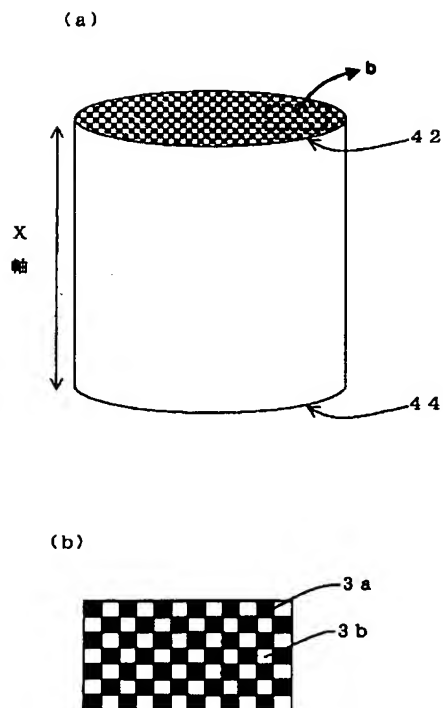
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 原田 節  
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日  
本碍子株式会社内